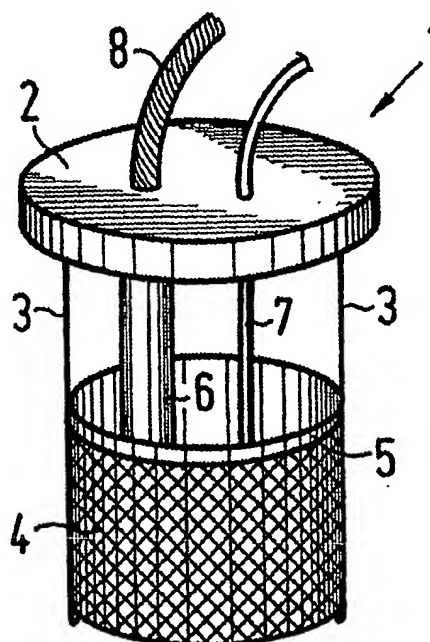


|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b><br><br><b>A61C 13/00</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/19936</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. April 2000 (13.04.00)   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/07257<br><br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. September 1999 (30.09.99)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 45 506.2      2. Oktober 1998 (02.10.98)      DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b><br>WIELAND EDELMETALLE GMBH & CO. [DE/DE];<br>Schwenninger Strasse 13, D-75179 Pforzheim (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RÜBEL, Susanne [DE/DE];<br>Remchinger Strasse 65, D-76307 Auerbach (DE).<br><br><b>(74) Anwalt:</b> RUFF, BEIER, SCHÖNDORF UND MÜTSCHLE;<br>Willy-Brandt-Strasse 28, D-70173 Stuttgart (DE).  |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING PROSTHETIC MOULDED PARTS FOR DENTAL USE AND PROSTHETIC MOULDED PART<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PROTHETISCHEN FORMTEILEN FÜR DEN DENTALBEREICH UND PROTHETISCHES FORMTEIL<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to a method for producing prosthetic moulded parts for dental use with the aid of galvanic metal deposition, whereby said deposition occurs at least partially by means of a pulse current. Preferably, the deposition process is carried out in less than 5 hours, especially in 1-2 hours. According to said method, a precious metal or a precious metal alloy, especially gold or a gold alloy, is deposited. Aqueous gold sulphite baths are normally used.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Bei einem Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung erfolgt die Abscheidung mindestens teilweise durch Pulsstrom. Dabei ist die Abscheidung vorzugsweise in einem Zeitraum von weniger als 5 Stunden, insbesondere innerhalb von 1 bis 2 Stunden abgeschlossen. Bei dem Verfahren wird vorzugsweise ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung, insbesondere Gold oder eine Goldlegierung, abgeschieden. Es kommen insbesondere wässrige Goldsulfid-Bäder zum Einsatz.</p> |           |   |



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                             |    |                             |    |                        |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI | Slowenien              |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN | Senegal                |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidshjan                | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |    | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |    |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |    |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |    |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |    |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |    |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |    |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |    |                        |

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen

#### 5        für den Dentalbereich und prothetisches Formteil

Die Erfindung betrifft in erster Linie ein Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen für den Dentalbereich, insbesondere von sog. Dentalgerüsten, mit Hilfe  
10 galvanischer Metallabscheidung sowie prothetische Formteile.

Es ist bereits seit längerem bekannt, daß eine elektrolytische Metallabscheidung auch mit Pulsstrom, d.h. mit von Pausen unterbrochenen Stromimpulsen, erfolgen kann. Diese Art  
15 der Metallabscheidung bezeichnet man auch als Pulse-Plating. Zum Stand der Technik kann hier beispielsweise auf den Band "Pulse-Plating" der Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Leuze-Verlag, Saulgau, 1990, verwiesen werden.

20 Die elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom wird hauptsächlich zum Aufbringen dünner Metallschichten, beispielsweise auf dem Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt. Es ist dabei bekannt, daß gegenüber der Abscheidung mit Gleichstrom durch Pulse-Plating im allgemeinen keine  
25 Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Im Dentalbereich werden prothetische Formteile heute standardmäßig auch mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung hergestellt. Man spricht hier vom sog. Galvanoforming. Dabei kommen hauptsächlich Edelmetalle wie Gold zum Einsatz. Die so hergestellten dreidimensionalen Formteile/Formkörper können für die bekannten zahnärztlichen und zahntechnischen Zwecke  
35 verwendet werden, insbesondere als sog. Dentalgerüste, auf die dann Keramik oder Kunststoff als Verblendung aufgebracht

wird. Auf galvanischem Weg werden auch Formteile hergestellt, die in der Doppelkronen- und Brückentechnik eingesetzt werden. Auch eine direkte Verwendung galvanisch abgeschiedener Formkörper ist möglich.

5

Bei den kommerziell einsetzbaren Verfahren und Geräten für das Galvanoforming im Dentalbereich sind vergleichsweise lange Galvanisierzeiten vorgesehen, um einen Formkörper mit ausreichender Schichtdicke zu erhalten. Dies ist u.a. darauf  
10 zurückzuführen, daß an die erhaltene Schicht hohe Qualitätsanforderungen gestellt werden. So ist ein homogener Schichtaufbau und eine möglichst einheitliche Schichtdicke erforderlich, beispielsweise um die für das Aufbringen einer Keramikverblendung notwendige Brennstabilität zu gewährleisten. Auch  
15 bzgl. weiterer Eigenschaften wie Porosität, Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit u.a. müssen Mindestanforderungen erfüllt sein. Schließlich müssen die abgeschiedenen Schichten gerade im Dentalbereich besonderen ästhetischen Ansprüchen genügen, beispielsweise hinsichtlich des Glanzes  
20 oder der Oberflächenbeschaffenheit.

Dementsprechend liegen die Galvanisierzeiten für die Herstellung üblicher prothetischer Formteile in der Dentaltechnik bei Verwendung üblicher Galvanisierbäder im Bereich vieler  
25 Stunden. Beispielsweise betragen die Galvanisierzeiten im Falle eines vielseitig eingesetzten Goldsulfid-Bades der Anmelderin mindestens 5 bis 12 Stunden für die Herstellung üblicher Formkörper wie Inlays, Onlays, Kronen, Brücken und dergleichen.

30

Darüber hinaus arbeiten im Dentalbereich offensichtlich alle derzeit bekannten, kommerziell einsetzbaren Verfahren und Geräte für das Galvanoforming mit Gleichstromabscheidung.

35 Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Herstellung prothetischer Dentalformteile durch Galvanoforming weiter zu

verbessern. Dabei soll insbesondere erreicht werden, daß die Galvanisierzeiten verringert werden können, ohne die Qualität der abgeschiedenen Schichten zu beeinträchtigen. Schließlich sollen durch die Erfindung Dentalprothetikteile zur Verfügung  
5 gestellt werden, die mindestens genauso gute Eigenschaften besitzen wie bisher bekannte Dentalprothetikteile.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und das Dentalprothetikteil mit den Merkmalen der Ansprüche 16 oder 17. Bevorzugte Ausführungen sind  
10 in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 15 bzw. 18 dargestellt. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

15 Das eingangs genannte Verfahren zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, daß die galvanische Abscheidung durch Pulsstromabscheidung (pulse-plating) erfolgt. Die Pulsstromabscheidung kann dabei nur einen Teilschritt der galvanischen Abscheidung insgesamt bilden, d.h. es erfolgt dann auch mindestens  
20 ein Abscheideschritt unter Gleichstrom. Vorzugsweise wird die galvanische Metallabscheidung aber ausschließlich durch Pulsstromabscheidung vorgenommen.

Die gesamte Galvanisierzeit (Abscheidezeit) beträgt bei der  
25 Erfindung vorzugsweise weniger als 5 Stunden, insbesondere weniger als 3 Stunden. Bei weiter bevorzugten Ausführungsformen werden Galvanisierzeiten zwischen 1 Stunde und 2 Stunden erreicht.

30 Ein wichtiger Parameter bei der Pulsstromabscheidung ist die prozentuale Pulsdauer, d.h. das Verhältnis der Zeit, in der Strom fließt, zur Gesamtdauer der Abscheidung in Prozent. Diese Größe wird auch als Lastzyklus oder Duty-Cycle bezeichnet. Grundsätzlich sind bei der Erfindung prozentuale Pulsdauern insbesondere zwischen 10 und 99,9 % sinnvoll. Innerhalb dieses Bereiches sind Werte von mindestens 50 %, vor-  
35

zugsweise mindestens 70 %, bevorzugt. Prozentuale Pulsdauern von mindestens 70 % werden insbesondere bei Galvanisierzeiten von weniger als 3 Stunden gewählt.

- 5 Die Form der Stromimpulse ist bei der Erfindung grundsätzlich frei wählbar. Dementsprechend können alle bekannten Pulsstromformen, wie beispielsweise sinusförmige Pulsströme, bei der Abscheidung eingesetzt werden. Es kann auch mit Hilfe unipolarer oder bipolarer (Umkehrpuls) Pulse gearbeitet werden.
- 10 den. Auch Doppelpulse und Mehrfachpulse sowie Pulsüberlagerungen sind möglich. Zwischen einzelnen Stromimpulsen wird die Stromstärke üblicherweise, aber nicht notwendigerweise, auf Null reduziert, d.h. der Strom ausgeschaltet. Bei der Erfindung bevorzugt sind rechteckförmige oder rampenförmige
- 15 Pulsformen, wobei insbesondere scharf begrenzte rechteckförmige Stromimpulse hervorzuheben sind. Letztere ermöglichen bei kurzen Galvanisierzeiten die Herstellung von Formkörpern mit glatten und glänzenden Oberflächen.
- 20 Die Impulsstromdichte liegt bei der Erfindung üblicherweise zwischen  $0,2 \text{ A/dm}^2$  und  $50 \text{ A/dm}^2$ , wobei innerhalb dieses Bereiches Werte zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $20 \text{ A/dm}^2$  zu nennen sind. Besonders bevorzugt sind Impulsstromdichten zwischen  $3 \text{ A/dm}^2$  und  $8 \text{ A/dm}^2$ .
- 25 Die Dauer der Stromimpulse ("Einschaltzeit") und die Dauer der Strompausen ("Ausschaltzeit" bei Pausenstrom 0 oder Zeit mit reduzierter Stromdichte) kann bei der Erfindung variiert werden. Üblicherweise wird die Dauer der Stromimpulse und/
- 30 oder die Dauer der Strompausen im Mikrosekunden- oder vorzugsweise im Millisekunden-Bereich liegen. Ganz allgemein kann die Dauer der Stromimpulse und die Dauer der Strompausen gleich sein, so daß während gleicher Zeiträume abwechselnd Strom fließt oder kein bzw. ein reduzierter Strom fließt.
- 35 Grundsätzlich ist es auch möglich, die Dauer der Stromimpulse und/oder die Dauer der Strompausen während der Galvanisier-

zeit zu variieren, so daß kürzere oder längere Zeiträume, in denen Strom fließt oder kein bzw. reduzierter Strom fließt, aufeinanderfolgen, und dies in regelmäßiger oder unregelmäßiger Folge.

5

Die Dauer der Stromimpulse (Einschaltzeit) beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere 20 ms bis 100 ms. Die Dauer der Strompausen beträgt vorzugsweise mindestens 1 ms, insbesondere mindestens 4 ms, wobei Ausschaltzeiten von 1 ms  
10 bis 20 ms, vorzugsweise 4 bis 12 ms, hervorzuheben sind.

Der Vollständigkeit halber sei wiederholt, daß es bei der Erfindung um die galvanische Abscheidung metallischer Dentalprothetikteile geht. Dementsprechend versteht es sich, daß  
15 das Galvanoforming-Verfahren (und die dazu verwendeten Geräte) u.a. auf die Dimensionen und Abmessungen derartiger Teile abgestellt ist. So besitzen derartige Teile üblicherweise zu beschichtende Oberflächen zwischen 10 mm<sup>2</sup> und 400 mm<sup>2</sup>. Innerhalb dieses Bereiches sind Werte von 30 mm<sup>2</sup> bis 250 mm<sup>2</sup>, insbesondere 50 mm<sup>2</sup> bis 200 mm<sup>2</sup>, zu nennen. Übliche, zu be-  
20 beschichtende Oberflächen von Inlays und Kronen liegen zwischen 100 mm<sup>2</sup> und 200 mm<sup>2</sup>. Diese Dimensionen werden bei der Auswahl der beschriebenen Verfahrensparameter wie prozentuale Pulsdauer, Impulsform, Impulsstromdichte und Dauer von Stromimpuls/Strompause berücksichtigt.  
25

Wie bereits erwähnt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen Dentalprothetikteile durch Galvanoforming hergestellt werden. Vorzugsweise werden prothetische Form-  
30 teile mit einer Dicke von mindestens 100 µm, insbesondere mit einer Dicke zwischen 150 µm und 300 µm, durch Pulsstromabscheidung hergestellt. Derartige Dicken sind insbesondere in den Fällen erwünscht, in denen der Formkörper anschließend durch Aufbrennen von Keramik verblendet werden soll. Insbesondere bei anschließender Verblendung mit Kunststoffen  
35 können auch geringere Schichtdicken als 100 µm ausreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur, die größer ist als Raumtemperatur, durchgeführt. Insbesondere wird bei der Abscheidung das Galvanisierbad auf  
5 Temperaturen größer 30 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 80 °C, erwärmt. Innerhalb des letztgenannten Bereiches sind Temperaturen zwischen 60 °C und 75 °C hervorzuheben. Durch diese Maßnahme wird unterstützt, daß bei der Erfindung eine besonders schnelle Abscheidung möglich ist.

10

Bei dem abgeschiedenen Metall, das durch Galvanoforming zu einem (dreidimensionalen) Formkörper aufgebaut wird, kann es sich grundsätzlich um jedes Metall handeln, das sich aus einem Galvanisierbad abscheiden läßt. Im vorliegenden Fall  
15 kommen in erster Linie die in der Dentaltechnik üblichen abscheidbaren Metalle in Frage. Hier sind aus der Reihe der Nichteisenmetalle (NEM) die Metalle Nickel, Chrom, Kobalt, Molybdän zu nennen, die für die Dentalmaterialien wie NiCr-Legierungen, Ni-Basislegierungen, CrCoMo-Legierungen zum  
20 Einsatz kommen. Vorzugsweise wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Edelmetall oder eine Edelmetalllegierung abgeschieden. Hier kann es sich um die Metalle der Platingruppe und Silber handeln. Insbesondere werden (Rein-)Gold oder eine Goldlegierung abgeschieden.

25

Die galvanische Abscheidung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise aus einem sog. Galvanisierbad, welches das abzuscheidende Metall oder die abzuscheidenden Metalle in einer ausreichenden Konzentration enthält. Das abzu-  
30 scheidende Metall bzw. die abzuscheidenden Metalle liegen dabei in Form von Komplexen vor. Weiter enthalten die Bäder übliche Zusätze wie Hilfsmittel für die Abscheidung, Glanzbildner oder andere. Der Einsatz wässriger Bäder ist bei der Erfindung insbesondere aus Gründen der Handhabbarkeit und des  
35 Umweltschutzes bevorzugt.



Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders gut unter Einsatz eines wässrigen Goldsulfit-Bades durchführen, wobei dieses insbesondere einen basischen pH-Wert aufweist. Dieser pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 8 und 8,5. Ein  
5 solches Goldsulfit-Bad ist weitgehend ungiftig.

Ein derartiges basisches wässriges Goldsulfit-Bad führt bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu Formkörpern mit sehr gleichmäßiger Schichtdicke und geringen inneren Spannungen. Außerdem können sehr glatte, hochglänzende Oberflächen  
10 bereitgestellt werden. Diese Vorteile, insbesondere die gleichmäßigen hohen Schichtdicken, werden über die ganze Oberfläche des Formkörpers erreicht, beispielsweise auch an Stellen mit Hinterschneidungen oder konkaven Vertiefungen.

15

Grundsätzlich können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die bereits bekannten galvanischen Bäder, insbesondere die bereits bekannten kommerziell erhältlichen Goldsulfit-Bäder, eingesetzt werden. Um die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens voll zu nutzen, ist es aber bevorzugt, wenn die galvanische Abscheidung aus einem Bad erfolgt, das das abzuscheidende Metall oder die abzuscheidenden Metalle in einer höheren Konzentration enthält als die bisher bekannten üblichen Bäder. Beispielsweise enthalten übliche, zur Abscheidung  
20 von Gold oder Goldlegierungen verwendete Goldsulfit-Bäder das Gold in einer Konzentration von bis zu 30 g/l (Gramm pro Liter). Dementsprechend ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn ein dabei verwendetes Goldsulfit-Bad eine Goldkonzentration von mehr als 30 g/l besitzt. Dabei  
30 sind Goldkonzentrationen zwischen 40 g/l und 60 g/l weiter bevorzugt. Solche Bäder mit höherer Konzentration lassen sich vom Fachmann ohne weiteres aufgrund einer entsprechenden Umrechnung herstellen, wobei auch geänderte Konzentrationen weiterer Badbestandteile wie Glanzbildner u.a. Berücksichtigung finden können.  
35

- Das Aufbringen des Pulsstromes kann bei der Erfindung in beliebiger, dem Fachmann bekannter Weise erfolgen. Dementsprechend umfaßt die Erfindung auch sämtliche Formen gepulster potentiostatischer Abscheidungen, bei denen nicht der Strom, sondern die Spannung mit entsprechenden Puls- und Pausenzeiten variiert wird. Entscheidendes Kriterium ist lediglich, daß die elektrolytische Metallabscheidung "gepulst" erfolgt.
- 10 Wie beschrieben, umfaßt die Erfindung auch das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Galvanoforming erhältliche prothetische Formteil für den Dentalbereich (Dentalprothetikteil). Dieser Formkörper ist insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Er kann zusätzlich mit
- 15 Keramik und/oder Kunststoff verblendet sein. Bezüglich der Merkmale und Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dentalprothetikteils wird auf die bisherige Beschreibung verwiesen und ausdrücklich Bezug genommen.
- 20 Weiter umfaßt die Erfindung die Verwendung der Pulsstromabscheidung (pulse-plating) zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich. Auch hier wird ausdrücklich auf die bisherige Beschreibung verwiesen und Bezug genommen.
- 25 Die Vorteile der bisher beschriebenen Teile der Erfindung liegen u.a. darin, daß im Vergleich zu den bisher bekannten Galvanoforming-Verfahren eine wesentlich schnellere Abscheidung und damit Herstellung des Formkörpers möglich ist. Der die Abscheidung üblicherweise durchführende Zahntechniker
- 30 kann damit mehr Zahnersatzteile als bisher herstellen, ohne daß die Qualität der Formkörper beeinträchtigt ist. Ganz im Gegenteil lassen sich offensichtlich Formkörper mit besserem Schichtaufbau und gleichmäßigerer Schichtdicke zur Verfügung stellen als dies bisher möglich war. Dies gilt insbesondere
- 35 für Formkörper mit komplexer Struktur, d.h. solche, die beispielsweise Hinterschneidungen oder (kleine) konkave Vertie-

funken aufweisen. Weiter ist als Vorteil zu nennen, daß die Anwendung des Pulsstromverfahrens beim Galvanoforming eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten zur Verfahrensführung eröffnet. So können Pulsstromdichte, Puls- und Pausenzeiten, Form  
5 des Strompulses, prozentuale Pulsdauer und andere Parameter je nach Anwendungsfall ausgewählt und optimiert werden. Dies ist bei einer Gleichstromabscheidung nicht in diesem Ausmaß möglich. So kann beispielsweise das Gefüge eingestellt werden, z.B. durch Auswahl einer mehr oder weniger feinkörnigen  
10 Struktur, oder die Oberflächenbeschaffenheit variiert werden. Bei letzterer werden häufig möglichst glatte Oberflächen erwünscht sein. Man kann jedoch bei der Erfindung auch definiert mehr oder weniger rauhe Oberflächen bereitstellen. Solche rauhen Oberflächen können dann von Vorteil sein, wenn der  
15 Formkörper nach der Abscheidung verblendet wird. Bei einer solchen Verblendung werden üblicherweise zunächst in einer Vorbehandlung Oberflächenrauigkeiten, beispielsweise durch Partikelbestrahlung, erzeugt. Dadurch wird erreicht, daß das Verblendungsmaterial oder zugehörige sog. Bonder besser haften.  
20 Eine derartige Vorbehandlung kann bei der o.g. Herstellung von Formkörpern mit rauher Oberfläche entfallen.

Damit werden durch die Erfindung dem Galvanoforming im Dentalbereich, bei dem man sich zuletzt unter Beibehaltung der  
25 Gleichstromabscheidung und der vergleichsweise langen Galvanisierzeiten hauptsächlich auf die Optimierung der Galvanisierbäder konzentriert hatte, neue Anwendungsbereiche erschlossen.

30 Schließlich umfaßt die Erfindung eine Elektrolysezelle, die zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich (Dentalprothetikteile) mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung (Galvanoforming) durch Pulsstrom vorgesehen ist. Insbesondere dient diese Elektrolysezelle zur Durchführung des  
35 erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper. Der Inhalt der Ansprüche 20 bis 26

wird ebenfalls durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

Nach der Erfindung weist die Elektrolysezelle (neben anderen, für ihre Funktion notwendigen oder zweckmäßigen Bauteilen) eine äußere Anode auf. Diese ist derart ausgebildet, daß sie eine oder mehrere Kathoden mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig umschließt, und zwar längs einer die Kathode bzw. die Kathoden einschließenden Umfangslinie.

Die äußere Anode ist mit anderen Worten derart ausgebildet, daß sich die Kathode oder die Kathoden "innerhalb" der Anode befinden. Bei den Kathoden handelt es sich um die Teile, die bei der Elektrolyse innerhalb der Elektrolysezelle angeordnet werden, um mit dem Metall oder den Metallen beschichtet zu werden, im vorliegenden Fall also beispielsweise um die präparierten Zahnstümpfe.

Die äußere Anode kann, solange die obengenannte Bedingung erfüllt ist, grundsätzlich jede beliebige Gestalt aufweisen.

Dementsprechend können die äußeren Anoden beliebige Umfangslinien definieren, beispielsweise sternförmige, rechteckige, quadratische oder ellipsenförmige Umfangslinien. Bevorzugt ist eine äußere Anode, die zu einer im wesentlichen kreisförmigen Umfangslinie führt. Dementsprechend wird bei einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle eine zylindermantelförmige äußere Anode verwendet. Vorzugsweise kann es sich bei der zylindermantelförmigen äußeren Anode um ein sog. Anodennetz handeln, d.h. eine zylindermantelförmige Anode mit durchbrochender Struktur.

30

Die äußere Anode, die die Kathode oder die Kathoden in ihrem Inneren teilweise oder vollständig einschließt, kann einteilig aufgebaut sein wie die erwähnte zylindermantelförmige Anode. Die äußere Anode kann jedoch auch längs der Umfangslinie aus mehreren Anodenteilen bestehen. So ist es beispielsweise bei einer in einer kreisförmigen Umfangslinie

35

resultierenden Anode möglich, diese aus zwei Anodenteilen mit halbkreisförmigem Querschnitt oder aus vier Anodenteilen mit viertelkreisförmigem Querschnitt auszubilden. Bei derartigen Ausführungen mit mehrteiliger äußerer Anode können zwischen  
5 den einzelnen Anodenteilen Zwischenräume verbleiben, die von der Badflüssigkeit eingenommen werden.

Die beschriebene erfindungsgemäße Elektrolysezelle umfaßt vorzugsweise eine weitere innere Anode, die (wie die Katho-  
10 den) innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist. Diese Anordnung erfolgt vorzugsweise derart, daß sich die Kathoden im Bereich zwischen der äußeren und der inneren Anode befinden.

15 Die innere Anode kann im Prinzip jede beliebige Form oder Gestalt aufweisen. Dementsprechend kann sie auch wie die äußere Anode ausgebildet sein, vorzugsweise auch zylindermantelförmig. Dies bedeutet, daß es sich auch bei der inneren Anode um ein Anodennetz handeln kann, das mit entsprechend  
20 kleinerem Durchmesser innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist. Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei der inneren Anode um einen Anodenvollstab.

25 Die innere Anode kann innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie bzgl. der Kathode oder der Kathoden im Prinzip beliebig angeordnet sein. So können sich in dem Fall, daß in der Elektrolysezelle nur eine Kathode vorgesehen ist, diese Kathode und die innere Anode gegenüberliegen. Da-  
30 bei sind Kathode und innere Anode vorzugsweise symmetrisch in Bezug auf einen Mittelpunkt angeordnet, welcher durch die Umfangslinie der äußeren Anode definiert ist. Bei Ausführungen der Elektrolysezelle, bei denen mehrere Kathoden vorgesehen sind, ist die innere Anode vorzugsweise zentrisch innerhalb  
35 der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeord-

net. Dies hat den Vorteil, daß die Kathoden zwischen äußerer Anode und innerer Anode symmetrisch angeordnet werden können.

In Weiterbildung sind bei der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle Abschirmelemente vorgesehen, die insbesondere als rohr- oder ringförmige Elemente ausgebildet sind. Diese Abschirmelemente sind zwischen der äußeren Anode und den Kathodenteilen und/oder zwischen der inneren Anode und den Kathodenteilen angeordnet. Durch diese Abschirmelemente wird verhindert, daß die zu beschichtenden Kathoden, insbesondere bei hohen Konzentrationen des abzuscheidenden Metalls im Elektrolysebad, zu nahe an den Anoden angeordnet sind. Bei Verwendung von rohr- oder ringförmigen Abschirmelementen ist dabei ein Stoffaustausch nur über das obere und/oder untere offene Ende der entsprechenden Bauteile möglich.

Die genannten Abschirmelemente sind vorzugsweise aus Kunststoff, insbesondere aus Teflon, gefertigt.

Die beschriebenen Merkmale und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen und der Zeichnung. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung eines Einsatzteils mit äußerer und innerer Anode für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle, und

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle.

Das in Fig. 1 lediglich schematisch dargestellte Einsatzteil 1 für eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle besitzt ein flächiges Oberteil 2 nach Art eines Deckels. Dieses Oberteil

2 ist zum Aufsetzen oder Einsetzen des Einsatzteiles 1 in eine Elektrolysezelle vorgesehen. In einem üblichen Fall kann die Elektrolysezelle dann aus einem Becherglas und dem Einsatzteil 1 sowie weiteren Zubehörteilen bestehen.

5

Das Einsatzteil 1 weist mindestens zwei langgestreckte Halteelemente 3 auf, an denen eine äußere Anode 4 in Form eines zylindermantelförmigen Netzes aus platinisiertem Titan befestigt ist. Die Halteelemente 3 dienen dabei gleichzeitig als  
10 Zuleitung. Die äußere Anode 4 definiert eine kreisförmige Umfangslinie und einen innerhalb der äußeren Anode 4 gebildeten Innenraum.

Unmittelbar innerhalb der äußeren Anode 4 ist ein ebenfalls  
15 zylindermantelförmiges Abschirmelement 5 aus Teflon vorgesehen, das die äußere Anode 4 jedoch vorzugsweise nicht berührt.

In dem von der äußeren Anode 4 (und dem Abschirmelement 5) begrenzten Innenraum ist ein weiteres ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 6, ebenfalls aus Teflon, zu erkennen. Dieses Abschirmelement 6 ist im Innenraum außermittig angeordnet. Im Inneren des Abschirmelementes 6 befindet sich eine in Fig. 1 nicht dargestellte innere Anode in Form  
20 eines Anodenstabes. Diese ist ebenfalls aus platinisiertem Titan aufgebaut.

Dem Abschirmelement 6 und damit auch der inneren Anode gegenüber ist eine durch das Oberteil 2 des Einsatzteiles 1 geführte Zuleitung 7 für ein in Fig. 1 nicht dargestelltes  
30 Kathodenteil zu sehen. Vor der Elektrolyse wird an dieser Zuleitung 7 beispielsweise der präparierte und zu beschichtende Zahnstumpf befestigt.

35 Schließlich zeigt Fig. 1 eine weitere Zuleitung 8 für die äußere Anode 4 und die innerhalb des Abschirmelementes 6

angeordnete innere Anode. Weitere übliche Bauteile einer Elektrolysezelle sind in Fig. 1 nicht dargestellt. Bei solchen Bauteilen kann es sich beispielsweise um Temperaturfühler, Rührer, Dichtungen, Schutzringe und dergleichen  
5 handeln.

Fig. 2 zeigt eine schematische Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle. Dabei weist die Elektrolysezelle 11 ein Becherglas 12 auf, das mit einer notwendigen  
10 oder zweckmäßigen Menge an Galvanisierbad gefüllt ist. Innerhalb dieses Becherglases 12 ist in Fig. 2 eine zylindermantelförmige äußere Anode 13 zu erkennen, die eine kreisförmige Umfangslinie definiert. Bei dieser äußeren Anode 13 kann es sich beispielsweise um ein platinisiertes Titannetz handeln.  
15 In dem durch die äußere Anode 13 begrenzten Innenraum befindet sich benachbart zu der äußeren Anode 13 ein ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 14 aus Teflon.

Weiter zeigt Fig. 2 ein weiteres, ebenfalls zylindermantelförmiges Abschirmelement 15, das im genannten Innenraum  
20 außermittig angeordnet ist. Innerhalb dieses Abschirmelementes 15 befindet sich eine innere Anode 16, die in Form eines Stabes aus Vollmaterial ausgebildet ist.

25 Dem Abschirmelement 15 und der inneren Anode 16 (symmetrisch) gegenüberliegend ist ein als Kathodenteil 17 dienender Zahnstumpf vorgesehen, der mit Hilfe des Galvanisierbades beispielsweise mit Gold zu einem Dentalprothetikteil beschichtet werden soll.

30

### Beispiele

Bei den folgenden drei Anwendungsbeispielen wird jeweils ein mit Keramik verblendbares (brennstabiles) Dentalprothetikteil  
35 nach dem erfindungsgemäßen Galvanoforming-Verfahren herge-



stellt. Das Dentalprothetikteil besitzt dabei jeweils die Form einer (Galvano-)Krone.

In allen drei Fällen wird zunächst vom sog. Meistermodell ein  
5 Duplikat des betreffenden Zahnstumpfes hergestellt. Dieser  
Dubliervorgang erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise,  
beispielsweise unter Verwendung von Gips. Anschließend wird  
der bei der Abscheidung als Kathode geschaltete Zahnduplikat-  
stumpf mit einer Zuleitung (z.B. Kupferstab) versehen und  
10 beispielsweise mit einem Leitsilberlack leitfähig gemacht.

Die zur Abscheidung verwendete Apparatur ist weitgehend wie  
in den Figuren dargestellt aufgebaut und besteht aus einem  
beheizbaren Magnetrührer der Firma Heidolph (Typ MR 3003),  
15 einem Temperaturfühler der Firma Heidolph (Typ EKT 3000) und  
einer für die Pulsstromabscheidung geeigneten Strom-/Span-  
nungsquelle (Potentiostat/Galvanostat Modell 263A der Firma  
EG & G). Als Elektrolysezelle wird ein 100 ml-Becherglas mit  
Abdeckung sowie passendem Magnetrührstab verwendet. Die Anode  
20 besteht aus zwei Anodenteilen, nämlich einem zylindermantel-  
förmigen Netz aus platinierterem Titan und einem im vom Netz  
gebildeten Innenraum zentrisch angeordneten Anodenstab, eben-  
falls aus platinierterem Titan. Zur Abschirmung des Kathoden-  
teils oder der Kathodenteile werden zwischen Netz und Katho-  
25 denteil bzw. Kathodenteil und Stab konzentrisch ein Teflon-  
ring (größerer Durchmesser) bzw. ein Teflonrohr (kleinerer  
Durchmesser) eingesetzt.

Bei allen drei Anwendungsbeispielen wird als Galvanisierbad  
30 ein wässriges Goldsulfit-Bad mit basischem pH-Wert benutzt.  
In den Anwendungsbeispielen 1 und 2 wird ein Goldbad mit  
einer Goldkonzentration von 48 g/l in einer Badmenge von  
40 ml eingesetzt, das in einer dem Fachmann bekannten Weise  
aus einem Goldbad niedrigerer Konzentration, beispielsweise  
35 dem in Anwendungsbeispiel 3 genutzten Bad, abgeleitet ist.  
Bei Anwendungsbeispiel 3 wird ein AGC®-Goldbad der Anmel-

derin mit einer Goldkonzentration von 30 g/l (Artikel-Nr. 6781) in einer Badmenge von 50 ml verwendet. In allen drei Fällen wird ein AGC <sup>®</sup>-Glanzzusatz der Anmelderin zugegeben, bei den Anwendungsbeispielen 1 und 2 Glanzzusatz Artikel-Nr. 5 6624 (4-fach konzentriert) in einer Menge von 3 ml pro Kathodenteil, im Fall von Anwendungsbeispiel 3 Glanzzusatz Artikel-Nr. 6674 in einer Menge von 4 ml pro Kathodenteil.

Die Galvanisierungsbedingungen bei den drei Anwendungsbeispielen 10 waren wie folgt:

Anwendungsbeispiel 1

|                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| Galvanisierzeit:          | 2 Stunden             |
| 15 Galvanisiertemperatur: | ca. 70 °C             |
| rechteckige Pulsform      |                       |
| Pulsstromdichte           | 3,6 A/dm <sup>2</sup> |
| prozentuale Pulsdauer:    | 86 %                  |
| Dauer der Strompulse:     | 24 ms                 |
| 20 Dauer der Strompausen: | 4 ms                  |

Anwendungsbeispiel 2

|                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| 25 Galvanisierzeit:      | 1 Stunde              |
| Galvanisiertemperatur:   | ca. 70 °C             |
| rechteckige Pulsform     |                       |
| Pulsstromdichte          | 7,3 A/dm <sup>2</sup> |
| prozentuale Pulsdauer:   | 88 %                  |
| 30 Dauer der Strompulse: | 24 ms                 |
| Dauer der Strompausen:   | 4 ms                  |

Anwendungsbeispiel 3

|   |                        |                       |
|---|------------------------|-----------------------|
|   | Galvanisierzeit:       | 4 Stunden             |
|   | Galvanisiertemperatur: | ca. 70 °C             |
| 5 | rechteckige Pulsform   |                       |
|   | Pulsstromdichte        | 1,6 A/dm <sup>2</sup> |
|   | prozentuale Pulsdauer: | 88 %                  |
|   | Dauer der Strompulse:  | 72 ms                 |
|   | Dauer der Strompausen: | 12 ms                 |

10

In allen drei Anwendungsbeispielen wurden goldfarbene, hochglänzende Galvanokronen mit extrem glatter Oberfläche erhalten. Die Schichtdicke von ca. 200 µm ist über die gesamte Galvanokrone hinweg sehr gleichmäßig mit einwandfreiem

15 Schichtaufbau. Das jeweilige Gefüge ist ebenfalls sehr gleichmäßig mit feinkörniger Struktur, frei von Blasen und Löchern. Alle drei Galvanokronen sind bei der keramischen Verblendung brennstabil.

20

- - - - -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von prothetischen Formteilen  
5 für den Dentalbereich, insbesondere von Dentalgerüsten,  
mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung, dadurch  
gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung minde-  
stens teilweise, vorzugsweise vollständig durch Puls-  
stromabscheidung (pulse-plating) erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
die galvanische Abscheidung in einem Zeitraum von weni-  
ger als 5 Stunden, vorzugsweise weniger als 3 Stunden,  
abgeschlossen ist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
die galvanische Abscheidung innerhalb von 1 bis 2 Stun-  
den abgeschlossen ist.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die prozentuale Pulsdauer,  
bezogen auf die Gesamtdauer der Abscheidung, mindestens  
50 %, insbesondere mindestens 70 %, beträgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß rechteckförmige oder rampen-  
förmige Stromimpulse, insbesondere scharf begrenzte  
rechteckförmige Stromimpulse vorgesehen sind.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Impulsstromdichte zwischen  
 $0,2 \text{ A/dm}^2$  und  $50 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise zwischen  $3 \text{ A/dm}^2$   
und  $8 \text{ A/dm}^2$ , beträgt.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Dauer der Stromimpulse

und/oder der Strompausen im Millisekunden-Bereich vorgesehen ist.

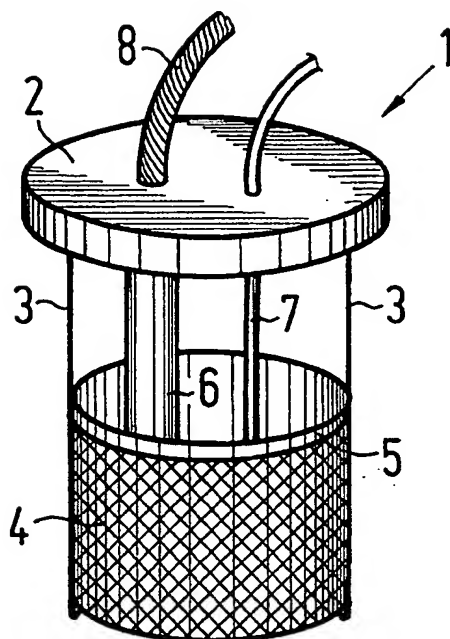
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 die Dauer der Stromimpulse mindestens 1 ms, vorzugsweise 20 ms bis 100 ms, beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß die Dauer der Strompausen mindestens 1 ms, vorzugsweise 4 ms bis 12 ms, beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das prothetische Formteil mit  
15 einer Dicke von mindestens 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mit einer Dicke zwischen 150  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ , abgeschieden wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Edelmetall oder eine  
20 Edelmetalllegierung, insbesondere Gold oder eine Goldlegierung, abgeschieden wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung  
25 aus einem wässrigen Bad erfolgt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung  
30 aus einem Goldsulfit-Bad erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Abscheidung  
35 aus einem Bad erfolgt, das das abzuscheidende Metall in einer höheren Konzentration enthält als übliche Bäder.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Goldsulfit-Bad, eine Goldkonzentration von mehr als 30 g/l, vorzugsweise eine Goldkonzentration zwischen 40 g/l und 60 g/l besitzt.
- 5
16. Prothetisches Formteil für den Dentalbereich, insbesondere Dentalgerüst, erhältlich nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 10 17. Prothetisches Formteil für den Dentalbereich, insbesondere Dentalgerüst, hergestellt nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 15 18. Prothetisches Formteil nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Keramik und/oder Kunststoff verblendet ist.
19. Verwendung der Pulsstromabscheidung (pulse-plating) zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich, vorzugsweise gekennzeichnet durch mindestens eines der Merkmale der Ansprüche 1 bis 15.
- 20
20. Elektrolysezelle zur Herstellung prothetischer Formteile für den Dentalbereich mit Hilfe galvanischer Metallabscheidung durch Pulsstrom, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend eine äußere Anode (13), die derart ausgebildet ist, daß sie die mindestens eine mit Metall zu beschichtende Kathode (17), die in der Elektrolysezelle anordenbar ist, mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig, entlang einer die Kathode einschließenden Umfangslinie umschließt.
- 25
- 30
21. Elektrolysezelle nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode entlang der Umfangslinie mehrerer Anodenteile aufweist.
- 35

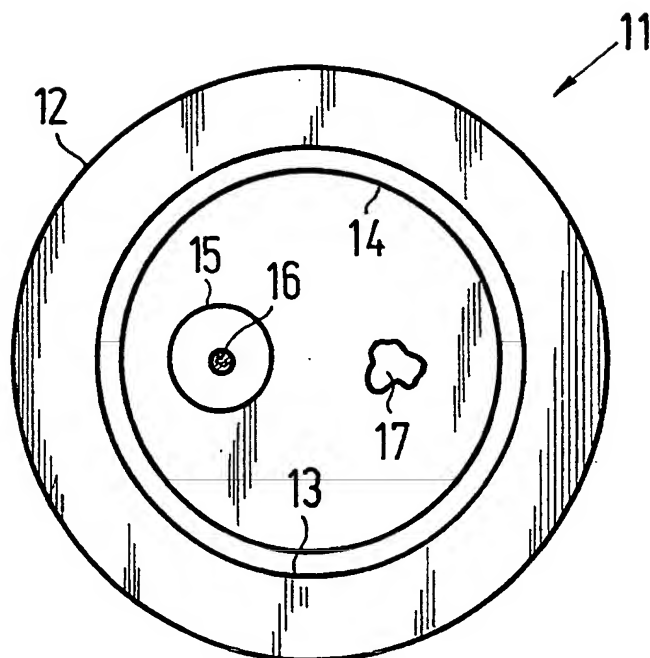
22. Elektrolysezelle nach Anspruch 20 oder Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Anode zylindermantelförmig ist.
- 5
23. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 22, umfassend eine weitere innere Anode (16), die innerhalb der von der äußeren Anode (13) definierten Umfangslinie angeordnet ist, vorzugsweise derart, daß sich die Kathode (17) zwischen der äußeren und der inneren Anode befindet.
- 10
24. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der inneren Anode (16) um einen Anodenstab handelt, der vorzugsweise zentrisch innerhalb der von der äußeren Anode definierten Umfangslinie angeordnet ist.
- 15
25. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der äußeren und/oder inneren Anode und der mindestens einen Kathode Abschirmelemente (14, 15) vorgesehen sind, wobei diese Abschirmelemente vorzugsweise als rohr- oder ringförmige Elemente ausgebildet sind.
- 20
26. Elektrolysezelle nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschirmelemente aus Kunststoff, insbesondere aus Teflon, gefertigt sind.
- 25
- 30

- - - - -

1/1



**FIG.1**



**FIG.2**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/07257

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X        | US 4 820 387 A (YAMASHITA ATSUSHI ET AL)<br>11 April 1989 (1989-04-11)<br>column 7, line 16-24<br>column 7, line 45-54<br>figure 1 | 1,5-12,<br>16-19      |
| A        | column 3, line 59 -column 4, line 12   | 13-15,<br>20-26       |
| X        | US 5 316 650 A (TESK JOHN A ET AL)<br>31 May 1994 (1994-05-31)<br>column 2, line 51-68<br>column 4, line 1-7                       | 1                     |
| A        | WO 92 07977 A (GRAMM GERHARD)<br>14 May 1992 (1992-05-14)<br>page 4, line 3-23<br>figures 1,2                                      | 1-26                  |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2000

Date of mailing of the international search report

17/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chabus, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/EP 99/07257

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | <p>US 4 488 940 A (WISMANN HORST)<br/> 18 December 1984 (1984-12-18)<br/> column 4, line 3-13<br/> figure 3</p> <p>-----</p> | 1-26                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 99/07257

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4820387 A                              | 11-04-1989          | JP 2592246 B               | 19-03-1997          |
|   |                     | JP 63252146 A              | 19-10-1988          |
|   |                     | AU 597205 B                | 24-05-1990          |
|   |                     | AU 1352988 A               | 13-10-1988          |
|   |                     | BE 1002143 A               | 31-07-1990          |
|   |                     | CH 675820 A                | 15-11-1990          |
|   |                     | DE 3809435 A               | 20-10-1988          |
|   |                     | FR 2613612 A               | 14-10-1988          |
|   |                     | GB 2203451 A,B             | 19-10-1988          |
| US 5316650 A                              | 31-05-1994          | NONE                       |                     |
| WO 9207977 A                              | 14-05-1992          | AT 112329 T                | 15-10-1994          |
|   |                     | DE 59103135 D              | 03-11-1994          |
|   |                     | EP 0555263 A               | 18-08-1993          |
| US 4488940 A                              | 18-12-1984          | DE 3218300 A               | 17-11-1983          |
|   |                     | AT 27093 T                 | 15-05-1987          |
|   |                     | EP 0094615 A               | 23-11-1983          |
|   |                     | JP 1689707 C               | 27-08-1992          |
|   |                     | JP 3048819 B               | 25-07-1991          |
|   |                     | JP 58209345 A              | 06-12-1983          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07257

**A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61C C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 4 820 387 A (YAMASHITA ATSUSHI ET AL)<br>11. April 1989 (1989-04-11)<br>Spalte 7, Zeile 16-24<br>Spalte 7, Zeile 45-54<br>Abbildung 1 | 1,5-12,<br>16-19   |
| A          | Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 12  | 13-15,<br>20-26    |
| X          | US 5 316 650 A (TESK JOHN A ET AL)<br>31. Mai 1994 (1994-05-31)<br>Spalte 2, Zeile 51-68<br>Spalte 4, Zeile 1-7                          | 1                  |
| A          | WO 92 07977 A (GRAMM GERHARD)<br>14. Mai 1992 (1992-05-14)<br>Seite 4, Zeile 3-23<br>Abbildungen 1,2                                     | 1-26               |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chabus, H

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07257

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A         | <p>US 4 488 940 A (WISMANN HORST)<br/> 18. Dezember 1984 (1984-12-18)<br/> Spalte 4, Zeile 3-13<br/> Abbildung 3</p> <p>-----</p> | 1-26               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07257

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4820387 A                                       | 11-04-1989                    | JP 2592246 B                      | 19-03-1997                    |
|  |                               | JP 63252146 A                     | 19-10-1988                    |
|  |                               | AU 597205 B                       | 24-05-1990                    |
|  |                               | AU 1352988 A                      | 13-10-1988                    |
|  |                               | BE 1002143 A                      | 31-07-1990                    |
|  |                               | CH 675820 A                       | 15-11-1990                    |
|  |                               | DE 3809435 A                      | 20-10-1988                    |
|  |                               | FR 2613612 A                      | 14-10-1988                    |
|  |                               | GB 2203451 A, B                   | 19-10-1988                    |
| US 5316650 A                                       | 31-05-1994                    | KEINE                             |                               |
| WO 9207977 A                                       | 14-05-1992                    | AT 112329 T                       | 15-10-1994                    |
|  |                               | DE 59103135 D                     | 03-11-1994                    |
|  |                               | EP 0555263 A                      | 18-08-1993                    |
| US 4488940 A                                       | 18-12-1984                    | DE 3218300 A                      | 17-11-1983                    |
|  |                               | AT 27093 T                        | 15-05-1987                    |
|  |                               | EP 0094615 A                      | 23-11-1983                    |
|  |                               | JP 1689707 C                      | 27-08-1992                    |
|  |                               | JP 3048819 B                      | 25-07-1991                    |
|  |                               | JP 58209345 A                     | 06-12-1983                    |